

## © EPODOC / EPO

PN - JP53072777 A 19780628  
 TI - TREATING MATERIAL FOR WASTE WATER OR WASTE PRODUCT  
 FI - B09B3/00&304H ; C04B32/00&Z ; B09B3/00&301S ; B01J20/10&C ; C02F11/00&101Z  
 PA - DENKI KAGAKU KOGYO KK  
 IN - ANDOU TETSUYA; SHIMOTORI TOSHIO  
 AP - JP19760148541 19761210  
 PR - JP19760148541 19761210  
 DT - I

## © WPI / DERWENT

AN - 1978-55909A [31]  
 TI - Solidifying water or sludge contg. cyanide or hexavalent chromium - by adding powdery Portland cement clinker  
 AB - J53072777 Typically, 30 pts. wt. powdery clinker of Portland cement was mixed with 100 pts. wt. waste sludge contg. 7.47 ppm Hg, 2.02 ppm Pb, 40.5 ppm Cd, 854 ppm CN, 2 x 103 ppm Cr, and 70 wt.% water. The resulting mixt. was solidified to a cylinder type body. Harmful cpds. did not dissolve out from the body.  
 IW - SOLIDIFICATION WATER SLUDGE CONTAIN CYANIDE HEXAVALENT CHROMIUM ADD POWDER PORTLAND CEMENT CLINKER  
 AW - WASTE  
 PN - JP53072777 A 19780628 DW197831 000pp  
 - JP55016992B B 19800508 DW198023 000pp  
 IC - A62D3/00 ; B01D15/00 ; B01J1/00 ; B09B1/00 ; C04B13/00 ; C04B29/00  
 PA - (ELED ) ELECTRO CHEM IND KK

## © PAJ / JPO

PN - JP53072777 A 19780628  
 TI - TREATING MATERIAL FOR WASTE WATER OR WASTE PRODUCT  
 AB - PURPOSE: The treating material obtained by pulverizing Portland cement clinker, which can fix or solidify easily and cheaply even the waste water or waste products containing cyanides or hexavalent chromium.  
 I - B01J1/00 ; A62D3/00 ; B01D15/00 ; C04B13/00  
 PA - DENKI KAGAKU KOGYO KK  
 IN - ANDO TETSUYA; others: 01  
 ABD - 19780913  
 ABV - 002110  
 GR - C022  
 AP - JP19760148541 19761210  
 PD - 1978-06-28

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN****(11)Publication number : 53-072777****(43)Date of publication of application : 28.06.1978****(51)Int.Cl.****B01J 1/00****A62D 3/00****B01D 15/00****B01D 15/00****C04B 13/00****(21)Application number : 51-148541****(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK****(22)Date of filing : 10.12.1976****(72)Inventor : ANDO TETSUYA  
SHIMOTORI TOSHIO****(54) TREATING MATERIAL FOR WASTE WATER OR WASTE PRODUCT****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** The treating material obtained by pulverizing Portland cement clinker, which can fix or solidify easily and cheaply even the waste water or waste products containing cyanides or hexavalent chromium.

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

# 公開特許公報

昭53—72777

|                        |       |            |         |      |                  |
|------------------------|-------|------------|---------|------|------------------|
| ⑥Int. Cl. <sup>2</sup> | 識別記号  | ⑦日本分類      | 庁内整理番号  | ④公開  | 昭和53年(1978)6月28日 |
| B 01 J 1/00            |       | 13(7) A 31 | 7729—4A | 発明の数 | 1                |
| A 62 D 3/00            |       | 13(9) F 2  | 6939—4A | 審査請求 | 有                |
| B 01 D 15/00           | B A A | 22(3) D 21 | 7351—41 |      |                  |
|                        | 1 0 3 |            |         |      |                  |
| C 04 B 13/00           |       |            |         |      | (全 2 頁)          |

⑭廃水又は廃棄物の処理材

⑫発明者 霜鳥敏夫

町田市旭町3—5—1 電気化学工業株式会社中央研究所内

⑯特 願 昭51—148541

⑰出 願 昭51(1976)12月10日

⑬出 願 人 電気化学工業株式会社

⑱発明者 安藤哲也

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

町田市旭町3—5—1 電気化学工業株式会社中央研究所内

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

廃水又は廃棄物の処理材

### 2. 特許請求の範囲

ポルトランドセメントクリンカー粉末からなる  
廃水又は廃棄物の処理材。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は有害物質含有の廃水又は廃棄物の処理材に関するものであり、特に市販の石膏を含むポルトランドセメントでは困難であつたシアンや6価クロムを含む廃水又は廃棄物でも容易に、かつ安価に固定又は固結できる処理材である。

従来、水銀、カドミウム、6価クロム、シアン等の有害物質を含有した廃水あるいは汚泥や焼却灰等の廃棄物（以下有害廃棄物等という）の処理材としてポルトランドセメントやカルシウム・アルミネート系鉱物と石膏を多く含む超速硬セメントを用いることが提案されている。

しかしながら、これらのセメントは有害廃棄物

等を固化処理した場合、カドミウム、鉛、6価クロム等は水酸化物として沈澱するので溶出を防止できたが、クロム酸イオン及びシアンイオンについては非常に困難であつた。この理由は、6価クロムについてはクロム酸イオンの塩類が水溶性であること、またシアンについては、中性領域では溶解性の小さいベルリンブルーや銅、ニッケル等のシアン化物となつて溶出しませんが、セメントによりPHが高くなると分解あるいは溶解して溶出するといわれている。

本発明者は、水銀、鉛、カドミウムは勿論のことシアンや6価クロム含有の有害廃棄物等であつても、これらの有害物質を溶出させることなく一度に固定又は固結できる処理材につき種々研究した結果、前記PHによる溶解性の問題のほか、市販のポルトランドセメント等には数%の石膏類が混入されていることがこれらの障害になつているという点に注目し、経済的な処理材に関する本発明を完成したものである。

すなわち本発明は、ポルトランドセメントクリ

ンカー粉末からなる主としてシアン又は6価クロムを含む廃水又は廃棄物にも有効な処理材である。

本発明におけるポルトランドセメントクリンカーとは  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  等のセメント鉱物を含有した一般のポルトランド系セメントクリンカーであり、その粉末度はブレーン比表面積で  $2000\text{cm}^2/\text{g}$  以上有するものが好ましいが、 $0.5\text{mm}$  程度の粒径であつても十分使用できる。

これを有害廃棄物等の処理材とすることにより、従来のポルトランドセメント等では困難であつたシアンや6価クロムの固定をも可能にしたものであり、また石膏類の配合工程も省けるので経済的利点をも有する。この効果発現の理由としては、ポルトランド系セメントクリンカーに石膏類を配合したポルトランドセメント等を用いたのでは、各種セメント鉱物に石膏中の硫酸イオンが吸着されるため、目的とするクロム酸イオンあるいはフェリシアンイオン等を固定できないからである。

さらに、ポルトランドセメントクリンカー粉末

特開昭53-72777(2)

とハロゲン化鉄を併用すれば効果が向上することを知見した。ハロゲン化鉄としては、塩化第1鉄、塩化第2鉄、臭化鉄等であり、これの好ましい割合は該クリンカー粉末に対して2~30重量%、特に5~20重量%である。ハロゲン化鉄との併用による効果発現の理由としては、該鉄塩の還元作用のほかに共沈作用等が考えられる。

本発明の使用法についてのべると、有害物質含有の廃水処理に際しては、該廃水に必要な応じての高分子凝集剤と共に本発明の処理材を添加して沈降させ、脱水分離すれば、廃水中の有害物質を固定できる。またそのまま放置すれば固化し処分可能となる。汚泥や焼却灰等の廃棄物の固化処理に際しては、本発明の処理材と適度な粘性を付与する量の水を加え、混合し放置するだけで十分である。本発明処理材の使用量は、有害物質含有量によつて異なるが、通常は、有害廃棄物等に対して5~100重量%の範囲で使用する。さらに急結性等の付与を目的としてカルシウム・アルミネート系鉱物とを併用することは何等差支えない。

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1

CNに換算して50ppmになる量のフェリシアン化カリウムを含む水溶液100cc及びCrに換算して50ppmになる $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を含む水溶液100ccについて、各種処理材を各々の液に12.5gずつ加え、15分間攪拌し、そのろ過液についてJIS K0102に従いシアン及びCr(VI)の測定を行つた。その結果を第1表に示す。

第 1 表

| 処理材の種類   | CN 量<br>mg/l | Cr(VI) 量<br>mg/l |
|--|--------------|------------------|
| 1 普通ポルトランドセメントクリンカー粉末<br>ブレーン比表面積 $3500\text{cm}^2/\text{g}$ | 0.12         | 0.5              |
| 2 普通ポルトランドセメント   | 23.0         | 45.3             |
| 3 アルミナセメント   | 1.20         | 8.32             |
| 4 高炉水砕スラック粉末   | 28.0         | 15.0             |

#### 実施例 2

水分70重量%含み、第2表に示す有害成分を含有しているスラッジ100重量部に対し、各種処

理材30重量部を添加して、直径5cm、高さ10cmの円筒の型枠につめ、材料7日の固化体について環境庁告示昭和49年第22号及び65号による有害物質の検定方法に従い溶出試験を行つた。その結果は第3表に示す通りであつた。

なお、Hg、Pb、Cdについては、いずれも検出限界以下であつた。

第 2 表

| 成 分      | 全Hg  | Pb   | Cd   | CN  | 全Cr             |
|----------|------|------|------|-----|-----------------|
| 含有量(ppm) | 7.47 | 2.02 | 40.5 | 854 | $2 \times 10^3$ |

第 3 表

| 処理材の種類   | CNの溶出量<br>mg/l | 全Crの溶出量<br>mg/l |
|--|----------------|-----------------|
| 5 普通ポルトランドセメントクリンカー粉末<br>ブレーン比表面積 $3500\text{cm}^2/\text{g}$ | 0.12           | 0.1以下           |
| 6 同 5に10重量%塩化第2鉄を混合したもの                                      | 0.05以下         | 0.1以下           |
| 7 普通ポルトランドセメント   | 7.12           | 2.35            |
| 8 市販の超速硬セメント   | 3.07           | 1.94            |
| 9 アルミナセメント   | 0.75           | 0.38            |

特許出願人 電気化学工業株式会社

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53-63274

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 01 J 1/00  
A 62 D 3/00  
C 04 B 13/00

識別記号

⑫日本分類  
13(7) A 31  
22(3) D 21  
92(7) A 0

庁内整理番号  
7729-4A  
7351-41  
6766-34

⑬公開 昭和53年(1978)6月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭水銀含有汚泥の処理方法

町田市旭町3-5-1 電気化  
学工業株式会社中央研究所内

⑮特 願 昭51-139295

⑯発 明 者 安藤哲也

⑰出 願 昭51(1976)11月19日

町田市旭町3-5-1 電気化  
学工業株式会社中央研究所内

⑱発 明 者 三原敏夫

⑲出 願 人 電気化学工業株式会社

町田市旭町3-5-1 電気化  
学工業株式会社中央研究所内

東京都千代田区有楽町1丁目4  
番1号

同 遠藤勝久

明 細 書

1. 発明の名称

水銀含有汚泥の処理方法

2. 特許請求の範囲

水銀含有汚泥にセメントとシアン化合物含有汚泥を添加混合し、固化することを特徴とする水銀含有汚泥の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水銀含有汚泥の処理方法に関するものであり、その目的とするところは、少量のセメント使用量で該汚泥を固化させると共に固化体からの水銀溶出を防止し、併せて有害汚泥のひとつであるシアン化合物含有汚泥をも処理することにある。

水俣や徳山湾等には、大量の水銀含有底質汚泥が未処理のまま放置されているのが現状である。これらの処理方法としては、セメント固化法、金属・プラスチック等の容器に密閉する方法、焼結処理法、キレート樹脂を用いる方法などが知られ

ているが、本発明はこれらのうちセメント固化法の改良に関するものである。セメント単独による汚泥固化体から水銀の溶出を防止する場合、極めて大量のセメントを必要とする欠点があり、これを改良するため、例えば石灰窒素や鉄塩等の第3成分添加する方法が提案されているが、(特開昭49-7159、特開昭50-80268)まだ十分ではない。本発明者はこれらについて種々検討した結果、第3成分としてシアン化合物含有汚泥が卓越した効果のあることを知見し本発明を完成した。

すなわち本発明は水銀含有汚泥にセメントとシアン化合物含有汚泥を添加混合し固化することを要旨とする水銀汚泥の処理方法を提供しようとするものである。以下詳しく説明する。

シアン化合物含有汚泥は水銀含有汚泥と同様に有害廃棄物であり、主にメッキ工場の廃水処理工程から排出されるが、この処理に多大な労力と経費を要しているものである。しかしながら、このシアン化合物含有汚泥をセメントと共に水銀含有汚泥に添加混合し固化させることによつて、水

銀濃度が数百 ppm という高濃度水銀含有汚泥においても、水銀とシアンを共に溶出防止でき、しかも強度も埋立てに利用するのに十分な値にまで発現させることができる。シアン化合物含有汚泥中のシアンは、通常、銅、ニッケル、亜鉛、鉄等の金属のシアン化物の形態で存在しているものと考えられる。このシアン化合物含有汚泥の好ましい添加量は、そのシアン含有量と水銀含有汚泥の水銀量によつて異なるが、好ましくはこの水銀に対してシアンとして 0.05 ~ 3 重量倍となる量であり、特に 0.1 ~ 1.5 重量倍となる量が、水銀とシアンの溶出防止の点から最適である。このような点からシアン含有量が数千 ppm という高濃度シアン化合物含有汚泥でも十分使用できる。

セメントとしては普通、早強、中庸熱等のポルトランドセメントや、フライアッシュ、シリカ等を配合した混合セメントなどその種別なく使用できる。セメント添加量は水銀含有汚泥の含水量によつて異なるが、この種の汚泥の通常の含水量は 30 ~ 80 重量% であることより、このような含水量

の汚泥に対して 0.05 ~ 0.5 重量倍程度が好ましく、これよりも極端に異なる含水量汚泥に対してはさらに逐次増減して使用することができる。しかしあまりにも少ないセメント量では固化は不可能であり、また過剰量使用しても経済性が悪くなるので好ましくない。

混合装置としては、通常の可傾式ミキサーで十分であるが、好ましくは強制攪拌型やローラー型のミキサーであり、固化には放置するだけで十分である。

本発明によると、従来法では困難であつた高濃度水銀含有汚泥に対しても少量のセメント量で都合よく水銀を固定化できると共にその固化体強度は埋立てに利用できる十分量の強度を発現し、しかもシアン化合物含有汚泥処理も必然的になし得るという、優れた効果を発揮するものである。

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例

含水量 45 重量%、水銀含有量 300 ppm の汚泥 100 重量部に、普通ポルトランドセメント 7 重量

部、水 10 重量部および第 1 表に示すような金属を含有したシアン化合物含有汚泥 3 重量部を強制攪拌型ミキサーで添加混合し、 $4 \times 4 \times 16$  cm の供試体を成形し、材令 7 日まで 20 °C 室内に放置したのち、水銀溶出量、シアン溶出量および固化体の強度を測定した。比較のため、シアン化合物含有汚泥無添加の場合、該汚泥のかわりに硫酸第一鉄または石灰窒素を用いて同様に測定した。これらの結果を第 2 表に示す。

なお水銀およびシアンの溶出試験は環境庁告示第 13 号で定められた測定法に準じて行なつた。

第 1 表 (単位 ppm)

| 含有<br>シアン<br>化合物含<br>有汚泥の種類 | 金属量 |                   |                    |                    |                    |                   |
|-----------------------------|-----|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
|                             |     | Ni                | Cu                 | Zn                 | Fe                 | CN                |
| 汚泥 A                        |     | $7.0 \times 10^4$ | $2.0 \times 10^4$  | $2.63 \times 10^5$ | $4.1 \times 10^4$  | $2 \times 10^3$   |
| 汚泥 B                        |     | $1 \times 10^3$   | $7 \times 10^3$    | $1.5 \times 10^4$  | $1.82 \times 10^5$ | $4 \times 10^3$   |
| 汚泥 C                        |     | $7.8 \times 10^4$ | $2.51 \times 10^5$ | $3.8 \times 10^4$  | —                  | $1.0 \times 10^4$ |

第 2 表

| 実験<br>No | 添加物   | 水銀溶出量*<br>mg/ℓ        | シアン溶出量<br>mg/ℓ        | 強度<br>kg/cm <sup>2</sup> |
|----------|-------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1        | 汚泥 A  | $4 \times 10^{-3}$    | $5 \times 10^{-2}$ 以下 | 0.9                      |
| 2        | 汚泥 B  | $2 \times 10^{-3}$    | "                     | 0.8                      |
| 3        | 汚泥 C  | 検出されず                 | "                     | 1.0                      |
| 4        | 硫酸第一鉄 | $5.1 \times 10^{-2}$  | 測定せず                  | 0.5                      |
| 5        | 石灰窒素  | $8.3 \times 10^{-2}$  | "                     | 1.0                      |
| 6        | なし    | $1.85 \times 10^{-1}$ | "                     | 1.0                      |

\* 水銀の検出限界は  $5 \times 10^{-4}$  mg/ℓ である。

特許出願人 電気化学工業株式会社